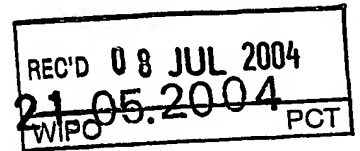


PCT/JP 2004/007318

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 4 4 9 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 4 4 9 8 6]

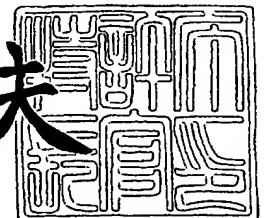
出 願 人 J F E ス チ ール 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 4 4 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002SN0760

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B65D 17/32

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール
 株式会社内

 【氏名】 久保 啓

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール
 株式会社内

 【氏名】 小島 克己

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール
 株式会社内

 【氏名】 岩佐 浩樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000001258

 【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100116230

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中濱 泰光

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002347

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0304196

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 ラミネート鋼板
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 切断溝の断面形状が、曲率 0.1 mm 以上 1.0 mm 以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる共重合ポリエステル樹脂であり、前記ジカルボン酸成分のうち 94 モル% 以上 98 モル% 未満がテレフタル酸からなり、面配向係数が 0.04 以下であり、厚さ 10 ～ 30 μ m の共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とするラミネート鋼板。

【請求項 2】 前記共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分がテレフタル酸及びイソフタル酸の 2 種よりなり、グリコール成分がエチレングリコールからなる共重合ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 1 記載のラミネート鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属容器蓋、特に缶蓋の一部あるいはほぼその全面を人手により容易に開口できる鋼板製缶切不要蓋（以下、イージーオープンエンド）に使用されるラミネート鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】

イージーオープンエンド材料には、主としてアルミニウムが用いられてきている。塗装された鋼板は素材としては安価であるが蓋加工後に補修塗装工程が必要となるため経済的なメリットが少ない。これらの理由から積極的に鋼板が利用されない状況にあるのである。

【0003】

このような背景のもと、蓋の加工法を工夫することと、その加工法に応じたラミネート鋼板を用いることで鋼板製イージーオープンエンドの補修塗装工程の省略

化が様々に試みられてきた。

【0004】

特許文献1では、ポリエステル樹脂を用い、従来のV字型スコアの加工法を工夫することで無補修化を試みている。特許文献2では、樹脂層の厚さや破断伸びを規定する一方、スコア加工法を工夫している。特許文献3では、スコア加工は曲面金型を用いる事で無補修化を試みている。

【0005】

以下に先行技術文献情報について記載する。

【0006】

【特許文献1】

特開平06-115546号公報

【0007】

【特許文献2】

特開平09-234534号公報

【0008】

【特許文献3】

特開平11-91775号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これら多くの発明にも関わらず市場ではアルミニウム蓋が独占的である。飲料缶市場は言うに及ばず、食缶市場においても、イージーオープン化の流れと相俟って、むしろアルミニウム製イージーオープンエンドが増えてきている状況にさえある。この事はアルミニウム製蓋からラミネート鋼板製蓋に切り替えるメリットを市場が認めていない証左である。

【0010】

ラミネート鋼板製蓋が市場に受け入れられにくい理由は、現行のイージーオープンエンドに対して、充填される缶の内容物、缶のデザイン、製蓋方法、製造方法等の要求レベルによっては適用可能なものもあるが、適用できないものが多いと考えている。その理由としては①スコア加工によりスコア残厚を薄く

すると、開缶性は良くなるがフィルムの加工が厳しくなることで無補修化が困難になり、開缶性と無補修化の両立が達成されない事、②蓋加工前に印刷を施す工程がある場合、フィルムは熱劣化する為、厳しい加工には絶えられなくなる事、③ラミネートフィルム特有の問題として、レトルト時にフィルムが白化する現象がある事などがあると考えている。

【0011】

即ち、これら諸問題を解決する技術こそが市場に求められているのであり、その技術を得ることで、安価なラミネート鋼板の本格的市場参入が可能となるのである。また、この事の意義は単に缶コストの低減に留まらない。オールスチール缶がリサイクルの観点で優れる事は言うまでもなく、スチール素材そのものがアルミニウムに比較して低環境負荷素材であるため、この素材移行は産業的にも意義が大きい。

【0012】

本件発明の目的は、前記諸問題を解決し、スコア残厚を薄くても開缶性と無補修化を両立できるイージーオープンエンドへの使用に好適なラミネート鋼板を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の手段は、次のとおりである。

【0014】

(1) 切断溝の断面形状が、曲率0.1mm以上1.0mm以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる共重合ポリエステル樹脂であり、前記ジカルボン酸成分のうち94モル%以上98モル%未満がテレフタル酸からなり、面配向係数が0.04以下であり、厚さ10～30 μ mの共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とするラミネート鋼板(第1発明)。

【0015】

(2) 前記共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分がテレフタル酸及び

イソフタル酸の2種よりなり、グリコール成分がエチレングリコールからなる共重合ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1記載のラミネート鋼板（第2発明）。

【0016】

【発明の実施の形態】

発明者らの調査によると、イージーオープン蓋の開缶性には切断溝（本明細書ではスコアとも記載する。）残厚が支配的に効いてくることが判明した。スコア残厚を薄くするほど開缶性は良好になる。一方、スコア残厚を薄くすることはスコア加工の程度が厳しくなることを意味する。ラミネート鋼板にあっては、加工程度が厳しくなるとフィルムが破損しやすく耐食性が保ちにくくなり補修塗装が必要となってくる。従って、無補修化と開缶性の両立とは、スコア残厚を薄くしてもフィルムが破損しないことである。

【0017】

これまでに、スコア加工法について様々な試みがされており、その加工に応じたフィルムが提案されてきていることを従来技術の項で触れた。

【0018】

発明者らは、スコア加工法として、図1に示すように、切断溝の断面形状が曲面で形成された曲面金型を用いた押圧加工を検討したところ、前記缶蓋の表面および裏面の少なくとも一方に形成する切断溝の断面の曲率半径（R）を0.1～1.0mmの範囲内にすることで、スコア残厚を薄くしたときのフィルム破損が大幅に改善されることを見出した（例えば、特許文献3等）。そこで、発明者等は、前述の曲面金型による押圧加工においてフィルムの破損防止効果に優れるフィルムを検討し、本発明に至った。

【0019】

曲面金型の切断溝の断面の曲率半径の下限を0.1mmに設定したのは、0.1mm未満では樹脂フィルムに対するせん断力が強くなるため、曲面の効果を活かせないので不適切であるためである。また、上限を1.0mmに設定したのは、これを超えると、スコアの幅が広くなり過ぎるためデザイン的に好ましくないため、加工量が大きいため、加工に要する力が大きくなるため望ましくないため

ある。

【0020】

この加工方法に対して好適なフィルム種としては、共重合ポリエステルが良好であった。また、本発明における共重合ポリエステルは2種類以上のジカルボン酸成分とグリコール成分よりなるが、グリコール成分がエチレングリコールで、ジカルボン酸成分の内1種がテレフタル酸であり、そのモル%比率が比較的高い、即ち、94モル%以上である場合、加工性が良好になることを見出した。更に、フィルムは、面配向係数が小さい、即ち、面配向係数が0.04以下であることが良好な加工性を発現する条件となることを見出した。このメカニズムの詳細は不明であるが、曲面金型により押圧する加工においては、面配向係数が小さいことで加工初期に伸びやすいこと、テレフタル酸のモル%比率が高いことで加工硬化し易いことが良好な加工性の発現に繋がると考えている。

【0021】

フィルムの伸び性が高いことは高加工性の必要条件であるが、単に伸び性が高いだけでは高加工性に繋がらない。例えば、伸び性に優れるオレフィンの場合、スコア加工初期にフィルムが破断してしまうという傾向にある。これは破断強度が不足するためだと考えられる。即ち、スコア加工において、フィルムは押圧により伸ばされるだけでなく、金型と接する側のフィルムにはせん断応力も働く。仮に金型の先端が鋭角なV型だと仮定すると、スコア加工においては、せん断力が支配的となることは容易に想像がつく。本発明が曲面形状の金型を選定した理由は、このせん断応力を弱める為である。しかし、曲面形状とは言え、かなりのせん断応力がかかると考えられる。この事により、伸び性に優れる反面破断強度に乏しいオレフィンは加工初期にフィルムが破断するのである。スコア加工に対しては、伸び性と破断強度のバランスが重要であると考えられる。

【0022】

一方、一般には伸び性の高い樹脂は強度に乏しく、強度が高い樹脂は伸び性に乏しい傾向があり、この2特性は相反する関係にある。発明者らは、曲面金型による押圧スコア加工については、ポリエステル樹脂が、2特性のバランスが最も良いことを見出した。しかし、目標とする高い加工性を実現するには単にポリエ

ステル樹脂であるだけでは不十分であった。

【0023】

曲面金型による加工の場合、金型が深く入り込むに従って、樹脂層は伸ばされて薄くなり、同時に樹脂にかかるせん断応力成分が高くなって行く。樹脂層が薄くなるとせん断に対する耐力が低下し、これがせん断応力を下回ると破断に繋がる。しかし、伸び性と強度は相反する性質である為、強度の高い樹脂を用いると伸び性不良で破断に到る。このジレンマは樹脂フィルムの加工硬化特性に着目することで解決される。

【0024】

伸ばされても加工硬化が大きい樹脂だと、薄肉化による耐力の低下をある程度補うことができるはずである。即ち、曲面金型による押圧スコア加工においては、加工初期に伸びやすく、伸ばされても強度が低下し難い樹脂が望ましい。ポリエステルの場合、伸び性は面配向係数に依存するため面配向係数が小さいものが良い。係る観点から、本発明では面配向係数を0.04以下に規定した。また、加工硬化は高分子成分がホモ(HOMO)に近いほど大きい。前述のテレフタル酸の比率下限は、この事を考慮して規定されている。

【0025】

次に、塗装工程(熱処理過程)を経て製蓋加工に供した場合、フィルムが劣化する問題について説明する。ポリエステル樹脂に熱処理を施した場合、球晶と呼ばれる加工性を阻害する結晶が成長する。本発明で規定する曲面金型による加工は、球晶の悪影響が比較的出難い加工であるが、ある程度影響を受ける。球晶生成はポリエステルがホモに近いほど顕著となるが、共重合化する事で抑制できる。この発明に適用される共重合ポリエステル樹脂フィルムは、分子鎖中に二重結合を含まない飽和ポリエステル樹脂で、ジカルボン酸とジオールの縮重合で得られる線状熱可塑性ポリエステルフィルムであり、ジカルボン酸成分が主としてテレフタル酸より構成されるものである。本発明の曲面金型による加工に対しては、テレフタル酸成分のモル比率上限が98%未満に規定することで球晶の生成を抑制し、良好な加工性が得られる。テレフタル酸成分のモル比率が98%以上では、球晶の生成が顕著であり、良好な加工性を得ることができない。

【0026】

ジカルボン酸成分のテレフタル酸成分以外のジカルボン酸としては、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸などを挙げる事ができるが、イソフタル酸である場合、フィルムの伸び性と強度のバランスが優れるのでより好ましい。

【0027】

レトルト処理は缶詰を製造する上で比較的良好に用いられる工程であるが、ラミネート鋼板を蓋として用いた場合、フィルムが白化するという現象があり問題になる。メカニズム詳細は不明であるが、レトルト処理中にフィルム内部へ水蒸気が透過することが原因である。これに対しては、共重合化度を低めに設定することで解決が図れる。本発明に規定する樹脂は加工性の観点から共重合化度を低目に設計しているが、この事は、耐レトルト白化に対しても有効である。本発明のラミネート鋼板の場合、一般的なレトルト処理において白化程度は問題にならないので実用上問題はない。しかし、より厳しいレトルト処理を施す場合に白化が問題となるケースも想定される。この場合は顔料を添加することで解決が図れる。顔料の効果は白化を目立たなくするのみではなく、水蒸気透過性を下げ、白化そのものを抑制する働きがあるため、透明もしくは色の薄いものも用いることができる。尚、顔料の添加量は本発明の効果を妨げない限り、効果や用途に応じて適宜設定可能である。

【0028】

本発明において、フィルム厚を10 μm 以上30 μm 以下に規定したのは、10 μm 未満では製膜コスト高となる為であり、30 μm を超える場合は、樹脂層の厚みの効果が飽和し、コストメリットが小さいためである。フィルム厚さについては、規定の範囲において、要求性能に応じたものを適宜選択すればよい。

【0029】

本発明では、第1発明または第2発明で規定する共重合ポリエステル樹脂フィルムを接着層を介して鋼板表面に被覆してもよく、接着層を介さずに鋼板表面に被覆してもよい。接着層を介さずに鋼板表面に被覆することで、接着層に使用されるエポキシフェノールなどの有害物質を排除し、食品衛生性に優れるポリエチレンテレフタレート of 長所を有効に活かすことができる。また、本発明では、第1発明または第2発明で規定する共重合ポリエステル樹脂フィルム上に、フレーバー性の改善、その他の特性付与を目的としてさらに樹脂フィルムを被覆してもよい。

【0030】

本発明のラミネート鋼板は、素材の各種表面処理鋼板に、接着、ラミネート等の方法により、樹脂被覆層を形成して製造できる。前述の表面処理鋼板としては、錫、亜鉛、ニッケル、クロム、あるいはそれらの合金を、1種または2種以上、鋼板表面にめっきしたものや、更に、上層にクロメート処理やリン酸塩処理のような各種化成処理を施したものが好適である。

【0031】

面配向係数の調製は、面配向係数が0.04以下のフィルムをラミネートあるいは接着するか、面配向係数が高いものでも、ラミネート時の熱融解により配向結晶を熔融させ、面配向係数が0.04以下となるように調整するか、のいずれかの方法で行えば良い。

【0032】

本発明は、プルトップ・タブ・タイプ缶蓋、ステイオン・タブ・タイプ缶蓋、あるいはフルオープン・タイプ缶蓋の何れにも適用することができる。

【0033】

【実施例】

「供試材の作製」

金属板として、低炭素A1-キルド鋼の連続鋳造スラブを、熱間圧延、脱スケール、冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した調質度T4CA、寸法0.196mm×920mmの冷延鋼帯を使用して、脱脂、酸洗の後、電解クロメート処理によって、金属クロム130mg/m²、クロム酸化物15mg/m²のめっきを施し

たTFSを準備した。

【0034】

この金属板に供試フィルムをラミネートした。ラミネートに際しては、スチールロールによる加熱に続いて、誘導加熱ロールを用いて、板温を融点+30℃以上、融点+50℃以下の範囲で加熱し、ラミネートロールで加圧、冷却してラミネートした。ラミネート後、水温75℃の蒸留水中で冷却した。その際に、板の加熱温度を連続的に変化させることで、温度に応じて、面配向係数の異なるサンプルを作製し、面配向係数に応じて適宜サンプルを選定し、供試材とした。

【0035】

樹脂フィルムの面配向係数を測定した。また作製された供試材に対し、押圧加工後のフィルムの耐食性、耐白化性を評価した。以下に各々の詳細を説明する。

【0036】

「面配向係数の測定」

アッペ屈折計を用い、光源はナトリウム/D線、中間液はヨウ化メチレン、温度は25℃の条件で屈折率を測定して、フィルム面の縦方向の屈折率 N_x 、フィルム面の横方向の屈折率 N_y 、フィルムの厚み方向の屈折率 N_z を求め、下式から面配向係数 N_s を算出した。

【0037】

$$\text{面配向係数}(N_s) = (N_x + N_y) / 2 - N_z$$

「耐食性試験」

供試材に印刷工程を想定した空焼(207℃×10分)を施したものと、施さないものに対して、図1(a)の曲面金型(但し、切断溝の断面の曲率半径(R):0.3mm)による押圧加工を行い、加工部の最小板厚(鋼板のみの厚さ(t))が60μmとなるようにした。加工部を電解液(KCl 5%溶液、温度は常温)に浸し、鋼板と電解液間に6.2Vの電圧をかけた場合に測定される電流値が1mA以下の場合は○、1mA超の場合は×とした。尚、60μmのスコア残厚は、流通FOE(フルオープン・タイプ缶蓋)のスコア残厚において最薄レベルである。

【0038】

「耐白化試験」

供試ラミネート銅板を上蓋の形状に成形した。350ccのスチール缶容器に90℃のお湯を350cc充填し直ちに上蓋を巻き締めた。缶体温度を70℃まで冷却し、上蓋を上にしてレトルト試験器に挿入、130℃×30分の条件でレトルト処理を施した。処理後表面に白化が認められない場合は○、白化が認められた場合は×とした。

【0039】

樹脂フィルムの構成及び結果は表1に記載した。

【0040】

【表 1】

	樹脂種 [*]	テレフタル酸モル比率 %	面配向係数	フィルム厚 μm	耐食性		耐白化性
					空焼なし	空焼あり	
発明例1	PET-I	96	0.01	20	○	○	○
発明例2	PET-I	96	0.01	28	○	○	○
発明例3	PET-I	96	0.01	12	○	○	○
発明例4	PET-I	97	0.01	20	○	○	○
発明例5	PET-I	94	0.01	20	○	○	○
発明例6	PET-I	96	0.04	20	○	○	○
発明例7	PET-I	96	0	20	○	○	○
比較例1	PET-I	99	0.01	20	○	×	○
比較例2	PET-I	93	0.01	20	×	×	×
比較例3	PET-I	96	0.05	20	×	×	○
比較例4	PP			20	×	×	○
比較例5	PE			20	×	×	○

*) PET-I: 共重合ポリエチレンテレフタレート
 PP: ポリプロピレン
 PE: ポリエチレン

【0041】

発明例1～7は、本発明の規定範囲であり耐食性、耐白化性とも良好な結果となっている。

【0042】

比較例1はテレフタル酸のモル比率が本発明で規定の範囲より高くホモに近い構造である為、空焼後の耐食性が劣る結果となった。比較例2は、テレフタル酸のモル比率が本発明で規定の範囲より低く、耐食性及び耐白化性が劣る結果とな

った。比較例 3 は面配向係数が本発明で規定の範囲より大きい為、加工性が劣ることで耐食性が劣る結果となった。比較例 4 と 5 は本発明で規定する樹脂種でないため加工性が劣るため耐食性が劣る。

【0043】

【発明の効果】

本発明のラミネート鋼板を用いて曲面金型により押圧成形されて得られたイージーオープンエンドは、塗装工程後に製蓋加工を行ってもフィルムの加工性が劣化することがない。塗装工程後に製蓋加工を行ってスコア残厚を薄くしても耐食性に優れるので、開缶性と無補修性を両立できる。このイージーオープンエンドは飲料缶、一般食缶、あるいはその他の幅広い用途に使用可能である。また、このイージーオープンエンドは耐白化性にも優れるので耐白化性が要求される用途への使用にも適する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

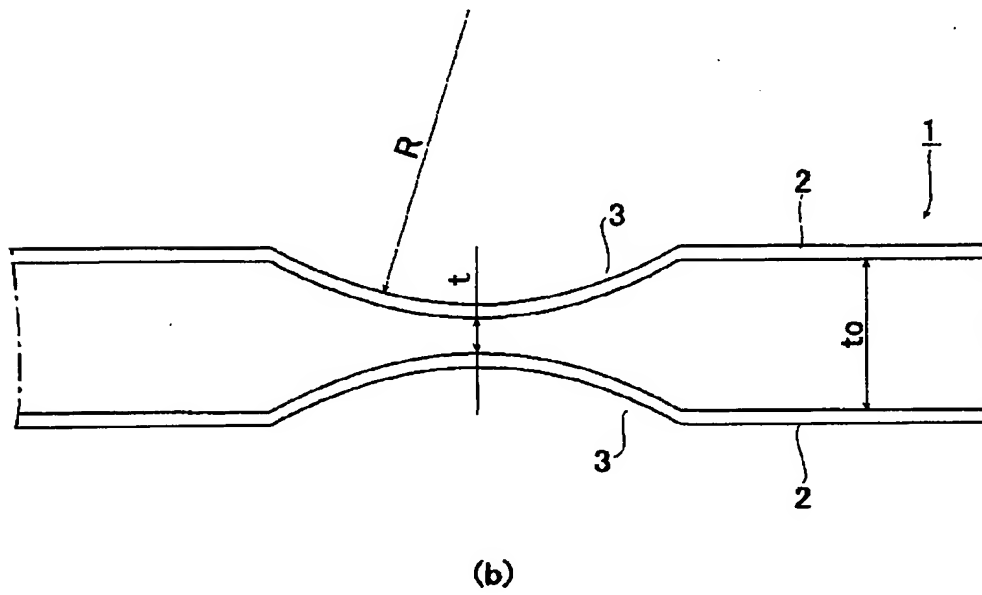
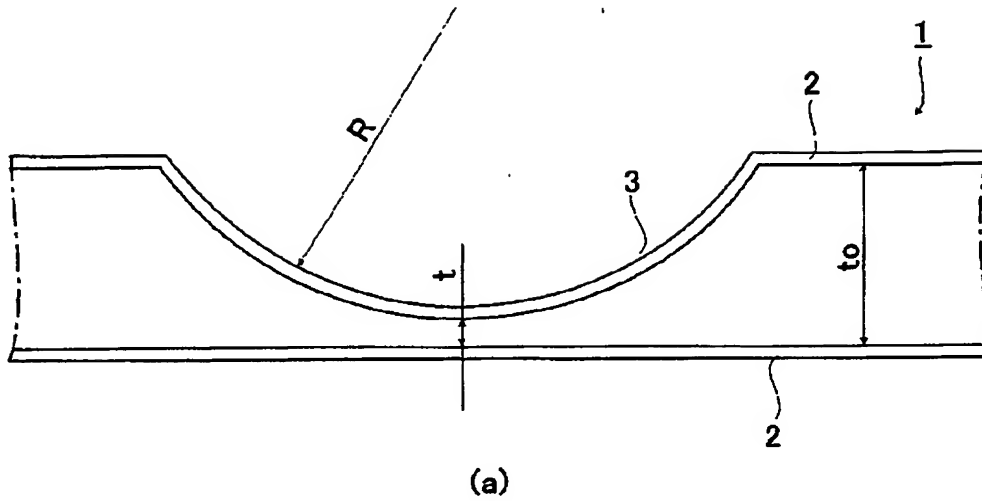
曲面金型を用いて押圧加工されたイージーオープンエンドの切断溝部分の断面図で、(a) はラミネート鋼板の一方の面に切断溝が形成されている例、(b) はラミネート鋼板の両面に切断溝が形成されている例である。

【符号の説明】

- 1 ラミネート鋼板 (スコア加工後)
- 2 ラミネート樹脂層
- 3 切断溝 (スコア)

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スコア残厚を薄くても開缶性と無補修化を両立できるイージーオープンエンドへの使用に好適なラミネート鋼板を提供する。

【解決手段】 切断溝の断面形状が、曲率 0.1 mm 以上 1.0 mm 以下の曲面金型により押圧成形される缶切不要蓋に用いられる、両面に樹脂被覆層が形成されたラミネート鋼板であって、前記樹脂被覆層は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる共重合ポリエステル樹脂であり、前記ジカルボン酸成分のうち 94 モル%以上 98 モル%未満がテレフタル酸からなり、面配向係数が 0.04 以下であり、厚さ 10～30 μm の共重合ポリエステル樹脂であることを特徴とするラミネート鋼板。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-144986
受付番号	50300852387
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年 5月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月22日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 4 4 9 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 1 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

J F E スチール株式会社